

Ce/NaY 催化油脂裂化性能的研究

苏有勇*, 朱冬冬, 闫红心

(昆明理工大学现代农业工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要:在 NaY 分子筛进行碱处理的基础上,开展 Ce 改性研究,对改性催化剂上进行结构表征和催化油脂裂化的性能研究。结果表明:Ce/NaY 分子筛的晶形结构与 NaY 分子筛一致,仍然具有典型的 FAU 型分子筛的特征,Ce 元素的引入,可以对介孔结构给予补充,使粗糙表面变得光滑,用 4% 浓度的 Ce 改性的分子筛表现出良好的催化性能,Ce/NaY 分子筛在温度为 475℃ 和质量空速为 1.273 h⁻¹ 条件下,催化裂化的液体产物产率为 45.25%,产物酸值为 1.3 mg(KOH)/g,20℃ 时运动黏度为 1.8 mm²/s,液体产物的主要成分为芳香烃 48.83%、烷烃 10.91% 和烯烃 24.79%。研究结果为分子筛催化油脂裂化制备生物基烃类提供依据。

关键词:稀土元素;CeY-MEA 分子筛;催化裂化;生物基烃类

中图分类号:TQ517

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0107-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.019

Study on the catalytic performance of Ce/NaY in oil cracking

SU You-yong*, ZHU Dong-dong, YAN Hong-xin

(Faculty of Modern Agricultural Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500, China)

Abstract:Based on the alkali treatment of NaY zeolite, a study on Ce modification was conducted, involving structural characterization and catalytic performance evaluation for oil and fat cracking on the modified catalyst. The results indicated that the crystal structure of Ce/NaY zeolite remained consistent with that of NaY zeolite, exhibiting typical characteristics of FAU-type zeolites. The introduction of Ce element can complement the mesoporous structure, smoothing the rough surface. The zeolite modified with 4% Ce concentration demonstrated excellent catalytic performance. Under the conditions of a temperature of 475℃ and a mass space velocity of 1.273 h⁻¹, the yield of liquid products catalytically cracked by Ce/NaY zeolite was 45.25%, with an acid value of 1.3 mgKOH·g⁻¹ and a kinematic viscosity of 1.8 mm²·s⁻¹ at 20℃. The main components of the liquid products were aromatic hydrocarbons (48.83%), alkanes (10.91%), and alkenes (24.79%). These research findings provide a basis for the preparation of bio-based hydrocarbons through oil and fat cracking catalyzed by zeolites.

Key words: rare earth elements; CeY-MEA zeolite; catalytic cracking; bio-based hydrocarbons

将各类动植物油脂经催化裂化转化为烃类物质是最具有潜力的液体燃料油生产途径之一。Y 型分子筛是一种具有 FAU 拓扑结构的微孔铝硅酸盐分子筛^[1],在比表面积、水热稳定性、Brønsted 酸性、孔体积和酸性等方面均表现出优异性能,因其独特的性能,被广泛应用在物理吸附、水分离和催化裂化等方面^[2-7]。Saxena 等^[8]使用 La 改性 Y 型分子筛,对小桐子油进行催化,液态烃产品含有大量的芳香烃,其次是烯烃、异链烷烃、石蜡和环烷烃。Padilha 等^[9]以油酸甲酯(OAME)为生物柴油模型,使用质子化和钠交换的 Y 型和 ZSM-5 型沸石作为催化剂进行脱氧反应,研究发现 NaY 催化剂有利于煤油范围(C₈~C₁₂)烃类生成,为生物柴油残渣在 FCC 装置中联产高价值烃类提供了可能。姚志松等^[10]以餐

厨废油为原料,使用草酸改性的 NaY 分子筛作为催化剂进行生物燃料的制备。得到 49.97% 的转化率,产物中主要为烃类化合物,其中芳香烃的含量为 43.57%、烯烃含量为 28.24%、烷烃含量为 12.69%。闫红心等^[11]利用乙醇胺对 NaY 进行碱改性,使用改性分子筛对菜籽油进行催化制备生物油,最佳条件下得到 48.48% 的转化率,产物中含有 33.46% 的芳香烃和 37.17% 的烯烃。何向阳等^[12]以餐厨废油作为原料,使用 NaY 分子筛对其进行催化制备生物基燃料,发现产物主要以芳香烃为主,含量为 72.80%。Aziz 等^[13]利用无患子的皂苷提取物作为模板剂,合成 NaY 催化剂,对其进行 Ni 浸渍改性催化三籽桐油脱氧为碳氢化合物,在负载量为 15% 时,得到 48.8% 的液体油,分析产物发现对 C₁₅ 和 C₁₇

收稿日期:2026-04-14;修回日期:2026-06-13

基金项目:国家自然科学基金(51466004);云南省重大科技专项计划(202302AF080005)

作者简介:苏有勇(1969-),男,博士,教授,研究方向为生物质能转换与利用,通讯联系人,497611561@qq.com。

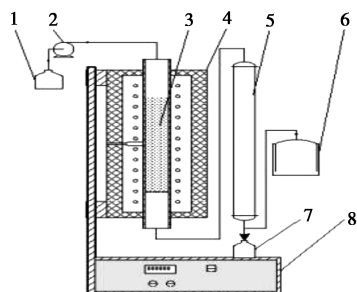
的选择性很高。但 NaY 型分子筛因其平均晶粒较大、扩散阻力大等微孔性质缺点,限制了大分子参与的反应^[14-16],需要对其作改性处理。因此对 NaY 分子筛进行改性,探索其性质的改变,并应用于催化裂化反应中研究产物中油样的性能变化具有重要意义^[17]。本研究采用稀土元素 Ce 对 NaY 分子筛进行改性,以菜籽油为原料评价其催化裂化反应的性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

菜籽油[酸值为 0.8 mg(KOH)/g、皂化值为 285.0 mg(KOH)/g、20℃ 运动黏度为 74.4 mm²/s],昆明粮油市场;NaY 分子筛(硅铝比为 5:1),卓然环保科技有限公司;乙醇胺(MEA)、硫酸铵、硝酸铈、硝酸、无水乙醇、氢氧化钾、邻苯二甲酸氢钾等均为分析纯。

高温管式炉、X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),本研究的实验装置如图 1 所示,其中高温反应釜的长度为 500 mm,内径为 25 mm,反应装置主体采用电加热方式。



1—原料瓶;2—蠕动泵;3—固定床;4—管式炉;5—冷凝器;
6—气体收集罐;7—液体收集瓶;8—管式炉控制器

图 1 实验装置

1.2 实验过程

NaY 分子筛碱处理:取适量的 NaY 分子筛,按照文献[11]的方法处理,得到乙醇胺改性后的 NaY 分子筛,以 Y-MEA 表示。

稀土元素 Ce 改性:在用乙醇胺处理的基础上,配制浓度为 2%、4%、6% 和 8% 的硝酸铈溶液,浸渍乙醇胺处理后的催化剂。过滤后,碾成粉末,加入 3% 的田菁粉与适量稀硝酸混合,搅拌均匀,揉搓成型,放入烘箱 105℃ 干燥至恒重,马弗炉 550℃ 焙烧 6 h,得到成型催化剂,命名为 Ce/NaY,分别以 1-Ce/NaY、2-Ce/NaY、3-Ce/NaY、4-Ce/NaY 表示。

1.3 测试与表征

采用 X-射线衍射(XRD)仪分析 Ce/NaY 分子筛催化剂的晶相,分析条件为:Cu K α 射线,40 kV 管压和 40 mA 管电流,扫描角度范围 $2\theta = 5 \sim 40^\circ$,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$,扫描步幅 0.01° 。采用傅里叶红外光谱(FT-IR)仪分析催化剂中的官能团,样品采用 KBr 压片法制备,设置波数测定范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。采用钨灯丝扫描电镜(SEM)分析催化剂的形貌特征。

1.4 催化剂的性能研究

取适量 Ce/NaY 催化剂装入高温管式炉的反应器中,加热至预设温度时,油脂原料根据设定的质量空速进入反应器中,进行催化裂化反应,收集液体产物。在前期预实验的基础上,主要考察反应温度和质量空速对 Ce/NaY 催化裂化脱羧效果的影响,主要以液体产物产率、产酸值和运动黏度等作为考察指标,通过综合分析各种指标得到较优反应条件,并对较优反应条件下得到的液体产物进行成分分析。液体产物产率的计算公式如式(1)所示。

$$\eta = (m_1/m_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 为原料油质量,g; m_1 为分离后液体油的质量,g; η 为液体产物产率,%。

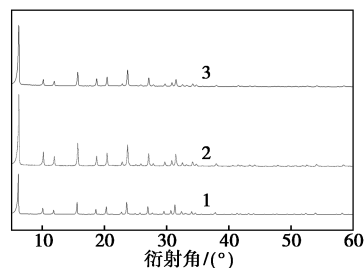
酸值采用 GB/T 5530—2005 的方法测定;液体产物运动黏度采用 GB/T 265—1988 的方法测定;参照文献[18]测定液体产物成分与含量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

2.1.1 XRD 分析

Ce/NaY 分子筛的 XRD 谱图如图 2 所示。从图中可以看出,与 NaY 分子筛比较,Ce/NaY 分子筛的某些特征峰的强度和面积值变化明显,但峰的位置不变,说明改性后的分子筛均保留 NaY 分子筛的基本结构。与乙醇胺处理的分子筛相比,引入 Ce 元



1—NaY;2—Y-MEA;3—Ce/NaY

图 2 Ce/NaY 分子筛的 XRD 谱图

素加固了分子筛的骨架结构,分子结构更稳定,峰的强度增强、峰面积显著增加。

2. 1. 2 FT-IR 分析

Ce/NaY 分子筛的 FT-IR 谱图如图 3 所示。从图中可以看出,Ce/NaY 和 NaY 的红外光谱图的基本一致,说明改性后分子筛依然具有典型的骨架结构,均出现了 Si—O、Al—O 键的弯曲振动谱带^[19],在图中标记 462 cm⁻¹附近;双六元环特征谱带^[20],在图中标记 576 cm⁻¹附近;Si/AlO₄ 四面体的对称伸缩振动谱带,在图中标记 710 cm⁻¹和 798 cm⁻¹附近;Si/AlO₄ 四面体的反对称伸缩振动谱带,在图中标记 1 022 cm⁻¹附近,伸缩振动谱带主要用于外部连接和内部连接^[21];羟基(—OH)的伸缩振动吸收峰,在图中标记 3 444 cm⁻¹附近。

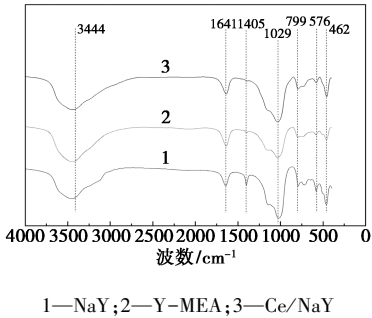


图 3 Ce/NaY 的 FT-IR 谱图

2. 1. 3 SEM 分析

Ce/NaY 分子筛的 SEM 谱图如图 4 所示。从图中可以看出,改性后的分子筛晶体形貌依然完整,与前面 XRD 分析与 FT-IR 分析结果一致;Ce/NaY 分子筛的晶体分布均匀,平均粒径在 1 μm 左右,棱角分明,结晶度高,且与乙醇胺处理的催化剂相比,晶体表面上没有多余的无定形硅铝碎片,通过 Ce 元素的引入,去除了多余的无定形硅铝碎片,表面变得光滑,介孔结构增加,缺点是加剧团聚现象。

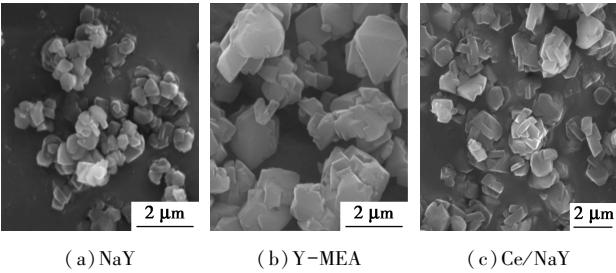


图 4 Ce/NaY 的 SEM 谱图

2. 2 催化剂的性能研究

2. 2. 1 催化剂的性能评价

在温度 475℃、质量空速为 1. 273 h⁻¹条件下,对

Ce/NaY 分子筛的催化性能进行评价,稀土元素 Ce 的负载量对改性催化剂催化油脂裂化的液体产物的产率和品质的影响见表 1。从表中可以看出,Ce 改性后,液体产物的产率会随着负载量的增加而增加。这是因为引入 Ce 元素,有利于提高分子筛骨架结构的稳定性,在分子筛内部产生了新的 B 酸中心,提高分子筛的催化裂化性能,产率提高。但与 Y-MEA 催化剂相比,液体产物的产率有所下降,这可能是乙醇胺处理出现的部分介孔和孔道结构逐渐被 Ce 元素堵塞,影响了催化剂的活性。液体产物的酸值随着负载量的增加呈现先降低后略波动的趋势,这是因为 Ce 元素引入在分子筛内部产生新的 B 酸中心,催化性能提高,酸值减小。运动黏度随着负载量的增加呈现先升高后降低的趋势,在 4% 负载量处达最大值 1. 8 mm²/s,在 2% 负载量处达最小值 1. 2 mm²/s,这说明油脂原料大部分裂化成了小分子的烃类。

表 1 液体产物产率和品质指标

催化剂	产率/ %	酸值/ [mg(KOH)·g ⁻¹]	运动黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)
NaY	32. 74	4. 5	1. 0
Y-MEA	48. 48	4. 4	1. 4
1-CeY/MEA	36. 18	6. 1	1. 2
2-CeY/MEA	45. 25	1. 3	1. 8
3-CeY/MEA	45. 37	2. 1	1. 7
4-CeY/MEA	46. 17	9. 2	1. 6

2. 2. 2 液体产物分析

通过对催化剂的表征结果和催化性能评价综合分析,确定最佳催化剂为利用 4% 的硝酸铈改性的催化剂,即 2-Ce/NaY。催化条件下的液体产物的 GC-MS 成分分析结果如图 5 所示,具体成分及质量分数见表 2,主要液体产物中芳香烃为 48. 83%,烷烃为 10. 91%,烯烃为 24. 79%。

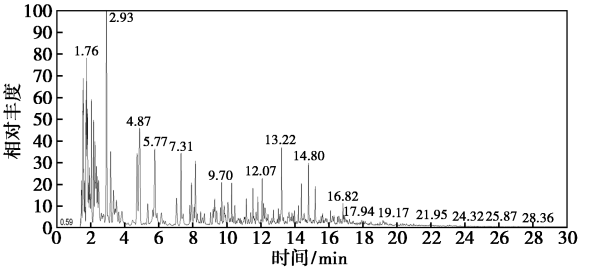


图 5 液体产物主要成分 GC-MS 图

表 2 液体产物主要成分及相对含量

主要成分	质量分数/%
烷烃	10.91
烯烃	24.79
炔烃	0.75
含氧化合物	10.78
芳香烃	
苯	2.38
甲苯	5.81
乙基苯	2.54
3-乙基甲苯	3.95
对二甲苯	7.08
其他芳香烃	27.07
其他	3.94

3 结论

实验对 20% 乙醇胺处理后的 NaY 分子筛进行 Ce 元素改性研究,得到如下结论。

(1) 使用 4% 负载量 Ce 改性后的催化剂时,液体产物产率 45.25%, 酸值为 1.3 mg(KOH)/g, 运动黏度(20℃)为 1.8 mm²/s。

(2) XRD 与 FT-IR 分析结果表明,Ce/NaY 分子筛基本保留 NaY 的结构,只是部分峰的强度发生变化,Ce 的引入,可以大大加强峰的强度和面积。SEM 分析表明,Ce/NaY 分子筛的晶体分布均匀,表面光滑,介孔结构增加,缺点是加剧团聚现象。

(3) Ce/NaY 分子筛在温度为 475℃、1.273 h⁻¹ 质量空速的条件下,催化油脂裂化得到的液体产物中芳香烃为 48.83%, 烷烃为 10.91%, 烯烃为 24.79%。

参考文献

- [1] Baerlocher C. Database of zeolite structures [DB/OL]. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [2] Zhang C, Huang H, Li G, et al. Zeolitic acidity as a promoter for the catalytic oxidation of toluene over MnOx/HZSM-5 catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 374-381.
- [3] Huang S, Deng W, Zhang L, et al. Adsorptive properties in toluene removal over hierarchical zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 302: 110204.
- [4] Almeida R, Ribeiro M F, Fernandes A, et al. Gas-phase conversion of glycerol to allyl alcohol over vanadium-supported zeolite beta [J]. *Catalysis Communications*, 2019, 127: 20-24.
- [5] Zhang P, Chen X, Leng Y, et al. Biodiesel production from palm oil and methanol via zeolite derived catalyst as a phase boundary catalyst: An optimization study by using response surface methodology [J]. *Fuel*, 2020, 272: 117680.
- [6] Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95 (3): 559-614.
- [7] Vandonk S, Janssen A, Bitter J, et al. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts [J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2003, 45 (2): 297-319.
- [8] Saxena S, Kumar M, Viswanadham N. Studies on textural properties of lanthanum-exchanged Y zeolites as promising materials for value upgradation of Jatropha oil [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48 (22): 7949-7959.
- [9] Padilha J, Frety R, Santos A, et al. Deoxygenation of oleic acid methyl ester in FCC process conditions over protonated and sodium exchanged Y and ZSM-5 zeolites [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2022, 13 (1): 185-194.
- [10] 姚志松, 吴学华, 徐天宇, 等. NaY 分子筛的草酸改性及表征 [J]. *中国油脂*, 2021, 46 (4): 148-152.
- [11] 闫红心, 苏有勇, 徐惠媛, 等. 乙醇胺改性 NaY 催化裂化油脂性能研究 [J]. *化学工程*, 2022, 50 (4): 12-16.
- [12] 何向阳, 苏有勇, 宗正玲, 等. 混合废塑料和餐厨废油添加甲醇共催化裂解制备生物基烃类的研究 [J]. *中国油脂*, 2023, 48 (12): 115-120.
- [13] Aziz A, Putri B, Prasetyoko D, et al. Synthesis of mesoporous zeolite Y using Sapindus rarak extract as natural organic surfactant for deoxygenation of Reutealis trisperma oil to biofuel [J]. *RSC Advances*, 2023, 13 (46): 32648-32659.
- [14] Chen W, Han D, Sun X, et al. Studies on the preliminary cracking of heavy oils: Contributions of various factors [J]. *Fuel*, 2013, 106: 498-504.
- [15] 韦舒耀. 多级孔 Y 型分子筛的合成及催化应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [16] 徐东洋, 卜宇豪, 王焕, 等. 改性 Y 型分子筛酸性与催化 PHA 制 PAP 性能的关联性探究 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2018, 31 (2): 27-31.
- [17] 潘志爽, 宗鹏, 王漫云, 等. 提高稀土改性 Y 型分子筛离子交换稀土利用率的研究进展 [J]. *石化技术与应用*, 2020, 38 (5): 358-361.
- [18] Gayubo A, Aguayo A, Atutxa A, et al. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43 (11): 2610-2618.
- [19] 杨超. 择形吸附脱除甲基叔丁基醚中二甲基二硫醚 Y@Sili-calite-1 核壳结构复合分子筛吸附剂的制备、表征及其性能研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [20] 常彦斌. 纳米 NaY 沸石分子筛的合成与表征 [D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [21] 安亚婷, 刘正猛, 张卫国, 等. 纳米 NaY 型分子筛的原位合成与表征研究 [J]. *中国高新技术企业*, 2015, (6): 19-22. ■